

TARTU ÜLIKOOL
Füüsika-keemiateaduskond
Eksperimentaalfüüsika ja tehnoloogia instituut

MEHIS KUUSIK

**TÄPPISTAKISTUSTERMOMEETRITE STABIILSUSE
UURIMINE**

Magistritöö
Rakendusfüüsika eriala

Juhendaja AS Metrosert
etaloniteenuste divisjoni juht,
doktor TOOMAS KÜBARSEPP

Tartu 2004

Sisukord

1. SISSEJUHATUS	3
2. TEOORIA	4
2.1. ITS-90 temperatuuriskaala, temperatuuriühiku definitsioon	4
2.2. Skaala primaariesitus: kinnispunktid, interpoleerimisfunktsioonid	5
2.3. Skaala sekundaariesitus: takistustermomeetrid, nende tööpõhimõte ja konstruktsioon	8
2.4. Temperatuuriühiku edastamine võrdlusmeetodil	10
3. KATSED JA TULEMUSED	13
3.1. Katsemeetodid	13
3.2. Kasutatud aparatuur	15
3.2.1. Vee kolmikpunkti rakk	15
3.2.2. Mõõtesild	18
3.2.3. Termomeetrid	19
3.3 Katsete tulemused	21
3.3.1 Stabiliseerumisaeg	21
3.3.2. Termomeetrite mõõtmistulemused	24
3.3.3. Termomeetrite pikaajaline stabiilsus	28
4. KOKKUVÕTE JA JÄRELDUSED	31
5. KASUTATUD KIRJANDUS	33
6. SUMMARY	34
LISAD	35

1. SISSEJUHATUS

Temperatuurimõõtmistel on ühiskonnas oluline koht. Iga majanduse valdkond, mõni rohkem, teine vähem, kasutab temperatuuri mõõtetulemusi. Tööstuses on temperatuuriandurid lülitatud tootmisprotsessi jälgimissüsteemi valmiva toodangu kvaliteedi tagamiseks. Teaduse vallas kindlustavad usaldusväärsed temperatuurimõõtmised katsete eduka teostatavuse ning katsetulemuste korratavuse. Seadusandlusega reguleeritud valdkondades (nt. kütuseanalüüs, veterinaarkontroll) on mõõtetulemuste väärtuste ja määramatuse nõuded seatud kodanike huvide ja tervise kaitseks.

Riigi majanduslike huvide seisukohalt olulistes mõõtevaldkondades tegelevad mõõtevõimete arendamise ja säilitamisega riigietalonilaborid. Sama tehakse ka temperatuurimõõtmiste alal. Lähimate aastate prioriteediks on analüüsi põhjal valitud temperatuuripiirkonnas ($-40\text{ °C} \dots +400\text{ °C}$) mõõtmiste kindlustamine määramatusega alla 30 mK.

Arendatav kontakttermomeetria nn sekundaartaseme etalonibaas nõuab head tehnilist lahendust. Rakendatava keerulise aparatuuriga toimetulek eeldab teadusliku mõtteviisiga lähenemist. Temperatuurietaloni põhiosadeks on vee kolmikpunkti rakud, etalontermomeetrid, vedeliktermostaadid ning täppismõõtesild etalontakistitega. Käesolevas töös kirjeldatakse etalonidena kasutatavate plaatinatakistustermomeetrite füüsikalisi omadusi. Sooritatud katsete ja saadud tulemuste analüüsi põhjal hinnatakse mõõtmistulemuste korduvust ja korratavust, plaatinatermomeetrite ajalast stabiilsust ning isesoojenemise efekti mõju stabiliseerumisele. Need on olulised karakteristikud temperatuuri etalonibaasi väljaarendamisel ning säilitamisel eesmärgina püstitatud parima mõõtevõime juures. Uurimustöö on tehtud ASi Metrosert hallatavas temperatuurilaboris Tartus.

2. TEOORIA

2.1. ITS-90 temperatuuriskaala, temperatuuriühiku definitsioon

Temperatuur on soojusülekanne potentsiaali mõõt. Soojus on seotud aatomite ja molekulide kineetilise energiaga ning temperatuur on kineetilise energia tiheduse mõõt massiühiku kohta. Termodünaamiline temperatuuriskaala põhineb fundamentaalkonstantidega määratud seadustel [1, lk 18]. Temperatuur baseerub ideaalsete süsteemide, näiteks ideaalgaaside, termodünaamilisel. Termodünaamilise temperatuuri mõõtmiseks kasutatakse näiteks gaastermomeetreid, müra-termomeetreid, kiirgus-termomeetreid. Paraku ei ole neid termomeetreid mugav kasutada ning nad pole piisavalt täpsed praktiliste, mitteideaalsete süsteemide temperatuuri mõõtmise jaoks. Sellepärast on loodud praktiline temperatuuriskaala, mis on võimalikult lähedane teoreetilisele. Alates 1927. aastast, mil võeti vastu esimene rahvusvaheline temperatuuriskaala, on püütud leida parimaid lahendusi, mis lubaks teha täpseid ja korratavaid temperatuurimõõtmisi, mis oleksid ligilähedased termodünaamilistele temperatuuridele, kuid annaksid samas võimaluse loobuda gaastermomeetrite praktilisest kasutamisest tulenevatest keerukustest. Viimane praktiline temperatuuriskaala, mis on järjekorras juba seitsmes, võeti vastu 1990. aastal; seda nimetatakse rahvusvaheliseks temperatuuriskaalaks (International Temperature Scale of 1990 (ITS-90)). 1990. aasta rahvusvaheline temperatuuriskaala defineerib nii rahvusvahelise Kelvini temperatuuri, mille sümboliks on T_{90} , kui ka rahvusvahelise Celsiuse temperatuuri, mille tähisteks on t_{90} . Füüsikalise suuruse T_{90} ühikuks on Kelvin, tähistatakse sümboliga K, ning füüsikalise suuruse t_{90} sümboliks Celsiuse kraad, tähistatakse sümboliga °C. T_{90} ja t_{90} vaheline sõltuvus on sama mis termodünaamilise T ja t vahel:

$$T_{90}/^{\circ}\text{C} = T_{90}/\text{K} - 273,15$$

Temperatuuriühik K on defineeritud kui 1/273,16 vee kolmikpunkti termodünaamilisest temperatuurist.

2.2. Skaala primaaresitus: kinnispunktid, interpoleerimisfunktsioonid

ITS-90 aluspunktiks on vee kolmikpunkt. Vee kolmikpunkti rakku, mille temperatuuri määramatus jääb 0,5 mK piiridesse, on suhteliselt lihtne valmistada ja kasutada. Vee kolmikpunkt on üks odavamaid ja täpsemaid ITS-90 temperatuuripunkte, mille abil saab kontrollida termomeetrite stabiilsuse sobivust täppismõõtmisi nõudvate rakenduste jaoks. ITS-90 lähendus hõlmab osa termodünaamilisest temperatuuriskaalast alates 0,65 K kuni Plancki kiirgusseaduse mõistes maksimaalse praktiliselt mõõdetava temperatuurini. Lähendus koosneb kolmest komponendist:

- 1) Kinnispunktid. Kinnispunkt on aine faasisiire, millele on omistatud kindla väärtusega temperatuur. Nendeks on suure täpsusega korratavad puhta aine sulamis-, tahkumis-, keemis- ja kolmikpunktid [1, lk 107].
- 2) Termomeetrid. Nendeks on nelja erinevat tüüpi termomeetrid, mida saab võimalikult täpselt taastoota: heeliumi aururõhu termomeeter, vesinik-gaastermomeeter, plaatina takistustermomeeter ja kiirgustermomeeter. Iga termomeeter on kalibreeritud ühes või mitmes kinnispunktis.
- 3) Interpoleerimisvalemid. Termomeetri lugemeid kinnispunktides kasutatakse interpolatsioonvalemite konstrueerimisel. Interpolatsioonvalemeid kasutatakse temperatuuri väärtuste leidmiseks kinnispunktide vahe.

Kinnispunktid on süsteemid, mille temperatuur on fikseeritud mõne füüsikalise protsessi poolt, ning on sellepärast lihtsasti korratavad. Aine faaside muutumisega kaasneb latentse soojuse eraldumine või neeldumine. Metallide sulamise puhul on vaja latentset soojust aatomite ja molekulide viimiseks korrapärasest kristallilisest olekust korrapärasusse (vedelasse) olekusse. Aine tahkumisel on protsess vastupidine: latentne soojus vabaneb. Latentne soojus võimaldab faasiüleminekuid kasutada temperatuuri kinnispunktidenä. Kinnispunktidenä kasutatavad metallid peavad olema väga puhtad, tavaliselt puhtamad kui 99,9999%. Krüogeensetel kolmikpunktidel on siirdesoojus üle tuhande korra väiksem kui metallidel. Nende punktide realiseerimine on palju keerulisem ning nõuab eri aparatuuri. Hõbeda tahkumistemperatuurist 961,78 °C kõrgemate temperatuuripunktide korral kasutatakse Plancki musta keha seadust ja kiirgustermomeetreid.

ITS-90 määrab ära 17 fikseeritud temperatuuripunkti (tabel 2.2.1).

Tabel 2.2.1. ITS-90 kinnispunktid [2]

Aine	Olek	T ₉₀ (K)	t ₉₀ (°C)
³ He või ⁴ He	Aururõhu punkt	3 kuni 5	-270,15 kuni -268,15
e-H ₂	Kolmikpunkt	13,8033	-259,3467
e-H ₂ või ³ He või ⁴ He	e-H ₂ aururõhu punkt, heeliumi gaastermomeetri punkt	≈17	≈-256,15
e-H ₂ või ³ He või ⁴ He	e-H ₂ aururõhu punkt, heeliumi gaastermomeetri punkt	≈20,3	≈-252,85
Ne	Kolmikpunkt	24,5561	-248,5939
O ₂	Kolmikpunkt	54,3584	-218,7916
Ar	Kolmikpunkt	83,8058	-189,3442
Hg	Kolmikpunkt	234,3156	-38,8344
H ₂ O	Kolmikpunkt	273,16	0,01
Ga	Sulamispunkt	302,9146	29,7646
In	Tahkumispunkt	429,7485	156,5985
Sn	Tahkumispunkt	505,078	231,928
Zn	Tahkumispunkt	692,677	419,527
Al	Tahkumispunkt	933,473	660,323
Ag	Tahkumispunkt	1234,93	961,78
Au	Tahkumispunkt	1337,33	1064,18
Cu	Tahkumispunkt	1357,77	1084,62

Rõhk mõjutab sulamis- ja tahkumistemperatuuri, sellepärast on sulamis- ja tahkumispunktid defineeritud atmosfääri normaalrõhul 101,325 kPa.

Kuna antud töö on keskendunud plaatina takistustermomeetrite uurimisele, siis edaspidi käsitleme täpsemalt temperatuuripiirkonda, mis jääb 13,8 K ja 1234,93 K (hõbeda tahkumispunkt) vahele.

Plaatina takistustermomeetri korral ei huvita meid termomeetri enda takistus, vaid selle suhe termomeetri takistusse vee kolmikpunktis.

$$W(T_{90}) = \frac{R(T_{90})}{R(273,16 \text{ K})} \quad (2.2.1)$$

Mõõtes termomeetri takistuste suhet, saame elimineerida etalontakistuse määramatusest tingitud vea, kuid samas muudab see keerulisemaks tegeliku temperatuuri väljaarvutamise. ITS-90 defineerib tugifunktsiooni, mis iseloomustab takistuste suhte ja temperatuuri vahelist sõltuvust ideaaltermomeetri jaoks.

Tugifunktsioonid on antud kahe erineva temperatuuripiirkonna jaoks, sest ühe ja sama plaatina takistustermomeetriga pole võimalik katta kogu vahemikku 13,8 K kuni 962 °C (valemid 2.3.1-2.3.3).

Temperatuurivahemikus 13,8033 K kuni 273 K on tugifunktsioon selline:

$$W_r(T_{90}) = \exp \left\{ A_0 + \sum_{i=1}^{12} A_i \left[\frac{\ln[T_{90} / 273,16 \text{ K}] + 1,5}{1,5} \right]^i \right\} \quad (2.2.2)$$

ning temperatuurivahemiku 0 °C kuni 961,78 °C:

$$W_r(T_{90}) = C_0 + \sum_{i=1}^9 C_i \left[\frac{T_{90} / K + 754,15}{481} \right]^i. \quad (2.2.3)$$

Nende funktsioonide pöördfunktsioonid on vastavalt :

$$T_{90} = 273,16 \text{ K} \left\{ B_0 + \sum_{i=1}^{15} B_i \left[\frac{W_r(T_{90})^{1/6} \text{ K} - 0,65}{0,35} \right]^i \right\} \quad (2.2.4)$$

$$T_{90} / K = 273,15 + D_0 + \sum_{i=1}^9 D_i \left[\frac{W_r(T_{90}) - 2,64}{1,64} \right]^i. \quad (2.2.5)$$

Konstandid valemities (2.2.2 – 2.2.5) on toodud lisa 1.

Kuigi funktsioonid (2.2.2 – 2.2.5) kirjeldavad ideaalse termomeetri takistuste suhte ja temperatuuri vahelisi seoseid, saab tänu plaatina omadustele neid üldistada ka etalon plaatina takistustermomeetritele.

Etalon plaatina takistustermomeetritel on väga sarnased takistus- temperatuuri karakteristikud, kuid ometi ei ole need ideaalsed, sellepärast tuleb neid erinevusi kuidagi arvestada - termomeetrid tuleb kalibreerida. Etalon plaatina takistustermomeetrite puhul saab seda teha iga kinnispunkti jaoks ITS-90 poolt defineeritud takistuste suhete abil (vt lisa 2) interpoleerides. ITS-90 puhul on interpolatsioonvalemi üldkuju järgmine:

$$W_r(T_{90}) = W(T_{90}) - \Delta W(T_{90}). \quad (2.2.6)$$

Toodud valem (2.2.6) teisendab mõõdetud takistuse suhte $W(T_{90})$ kinnispunkti takistuse suhteks $W_r(T_{90})$. $\Delta W(T_{90})$ on parandifunktsioon, mis arvestab reaalse takistustermomeetri erinevust ideaalsest.

ITS-90 määrab plaatina takistustermomeetriga mõõdetava 11 erineva temperatuuripiirkonna jaoks 8 erinevat parandifunktsiooni (vt lisa 3). Parandifunktsioonide konstandid a , b ja c saab leida parandifunktsiooni poolt nõutavates kinnispunktides tehtud mõõtmistulemuste abil.

2.3. Skaala sekundaariesitus: takistustermomeetrid, nende tööpõhimõte ja konstruktsioon

Metallides pole elektronid seotud aatomitega ja võivad suhteliselt vabalt liikuda. Ideaalse kristallvõre korral oleks metallidel elektriline takistus null. Tavaolukordades ei õnnestu sellist olukorda realiseerida, sest elektronide vaba liikumist takistavad kristallvõre defektid ja temperatuur. Materjali temperatuur on väljendatav aatomite ja elektronide liikumisenergiaga. Metallides on aatomid paigutatud kristallvõresse. Aatomite liikumine on piiratud, nad saavad oma fikseeritud asendis ainult võnkuda. Võnkumise amplituud sõltub temperatuurist. Mida kõrgem on metalli temperatuur, seda rohkem takistab selline aatomite võnkumine elektronide liikumist. Pingestades metalljuhtme otsad, hakkavad elektronid liikuma positiivse pingega otsa poole põrkudes vastu kristallvõre võnkuvaid aatomeid - mida suurem on pinge, seda kiiremini elektronid liiguvad ja seda suurem on vool. Kristallvõrele elektronidega kokkupõrkumisel üle antav kineetiline energia põhjustab juhtme soojenemist (isesoojenemine).

Ainult väheseid metalle sobib kasutada takistustermomeetrites, sest nad peavad taluma kõrgeid temperatuure, olema keemiliselt inertsed ja neid peab olema lihtne puhtal kujul saada. Üks sellistest metallidest on plaatina.

Temperatuurimõõtmisteks sobiv etalon plaatina takistustermomeeter peab olema tehtud puhtast ja deformatsioonidevabast platinast ning rahuldama vähemalt ühte kahest tingimusest [3, lk 6]:

$$W(29,7646\text{ }^{\circ}\text{C}) \geq 1,11807, \quad (2.3.1)$$

$$W(-38,8344\text{ }^{\circ}\text{C}) \leq 0,844235. \quad (2.3.2)$$

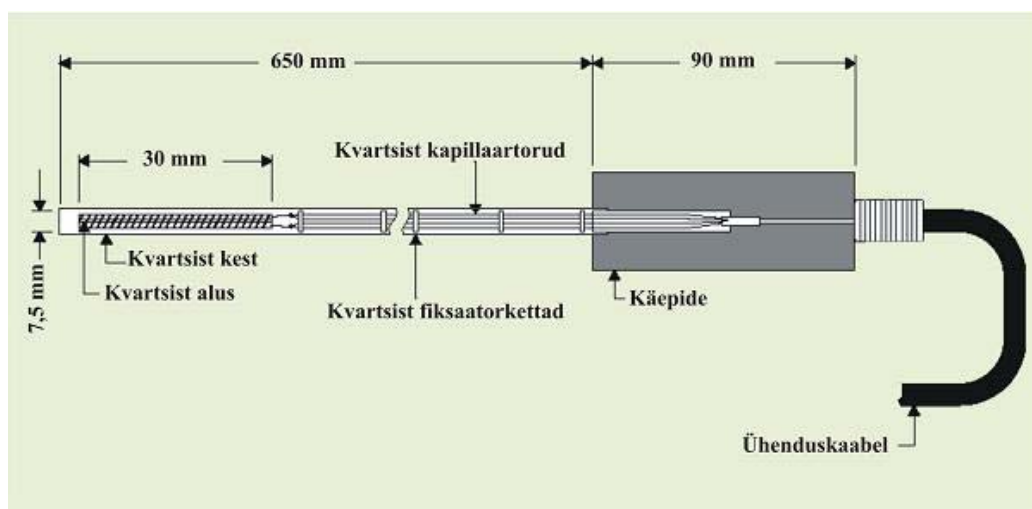
Kui etalon plaatina takistustermomeetrit kasutatakse kuni hõbeda tahkumispunktini, lisandub täiendava tingimusega nõue

$$W(961,78\text{ °C}) \geq 4,2844. \quad (2.3.3)$$

$W(t_{90}\text{ °C})$ on valemite 2.3.1-2.3.3 takistuste suhe vastavalt valemile 2.2.1.

ITS-90 realiseerimisel kasutatakse kolme erinevat tüüpi plaatina takistustermomeetreid.

- 1) Temperatuurivahemikus 19,8 K kuni 157 °C kasutatakse kapsel-takistustermomeetreid. Need on tavaliselt 50 kuni 60 mm pikad klaasist või platinast kestaga kapslid, milles mehhaanilise toetuse minimeerimiseks on 30-50 mm pikkused plaatina juhtmed paigutatud klaasist torude sisse. Termilise kontakti suurendamiseks on kapsel täidetud heeliumiga (30 kPa toatemperatuuril). Vee kolmikpunktis (VKP) on sellise termomeetri takistus 25,5 Ω .
- 2) Varrastakistustermomeetreid kasutatakse temperatuurivahemikus 84 K kuni 660 °C. Ehituselt on need vähemalt 450 mm pikkused kvartsist või nikli, kroomi ja raua sulamist (inconelTM 600) umbes 8 mm diameetriga torud. VKP-s 25,5 Ω takistusega plaatina juhe on keritud vilgukivist või kvartsist aluse ümber (joonis 3.3.1). Kest on tavaliselt täidetud inertgaasi ja hapniku seguga rõhul 2 kPa. Selline kontsentratsioon on valitud selleks, et hoida tundliku elemendi stabiilsust ja takistada plaatina saastumist.
- 3) Temperatuurivahemike 0,01 °C kuni 962 °C kasutatavate termomeetrite kõik konstruktsiooni osad on tehtud kvartsist. Termomeetrite takistuseks on VKP-s 0,25 Ω .

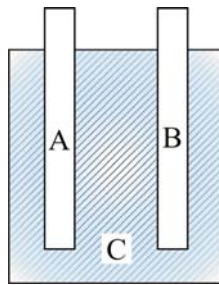


Joonis 2.3.1. AS Metrosert temperatuurilaboris kasutatava Isotech 607 etalon plaatina takistustermomeetri ehitus

Takistustermomeetrid peavad olema ehitatud nii, et valmistamisel kasutatavate materjalide soojuspaisumiskoeffitsientide erinevustest ei tekiks temperatuuri muutudes plaatina traadile mehhaanilisi pingeid ega plastilisi deformatsioone. Mehhaanilised pinged tekitavad plaatina kristallvõresse defekte, mille tagajärjel termomeetri takistus suureneb. Termomeetri kest peab samuti vastama rangetele tingimustele: olema keemiliselt inertne, taluma vibratsiooni ja kõrgeid (rohkem kui 961,78 °C) temperatuure. Kestad valmistatakse tavaliselt roostevabast terasest, nikli, kroomi ja raua sulamist, klaasist, keraamikast või kvartsist. Metallist kesta iseloomustab suur vastupidavus. Samas, kõrgematel temperatuuridel kui 250 °C muutuvad metalli aatomid liikuvamaks ja võivad põhjustada plaatina saastumist. Saastumise vältimiseks töödeldakse metallkestasid hapnikuga. Klaasist kestage termomeetrid on vähem tundlikud saastumisele, kuid temperatuuridel üle 600 °C võivad mõned metallid (eelkõige vask ja hõbe) tungida läbi kvartsi. Juhtmeid, mis juhivad voolu termomeetri mõõteelemendini, tuleb käsitleda samuti kui potentsiaalseid saasteallikaid. Madalamate temperatuuride korral (kuni 250 °C) kasutatakse klaasiga isoleeritud vasest või hõbedast juhtmeid, kõrgemate temperatuuride korral valmistatakse juhtmed plaatinast. Juhtmete elektriline isoleerimine on samuti väga tähtis. Väiksema määramatuse ja stabiilsuse saavutamiseks kasutatakse juhtmete eraldamiseks kvartsist eraldustugesid ja kapillaartorusid (joonis 2.3.1). Tööstuslike termomeetrite korral kasutatakse isolaatorina keraamikat (Al_2O_3).

2.4. Temperatuuriühiku edastamine võrdlusmeetodil

Kalibreerimise eesmärk on leida termomeetrit ja ITS-90 siduv parandifunktsioon (valem 2.2.6). Võrdlusmeetod on kõige enam kasutatud kalibreerimise meetod. Meetod põhineb Zeroth'i seadusel, mis ütleb, et kui kaks keha A ja B on mõlemad eraldi termodünaamilises tasakaalus kehaga C, siis on ka kehad A ja B omavahel termodünaamilises tasakaalus (joonis 2.4.1). Samal põhimõttel toimub ka etalon plaatina takistustermomeetri ja uuritava termomeetri võrdlemine spetsiaalsetes võrdlusseadmetes [4, lk 29].



Joonis 2.4.1. Termomeetri B võrdlemine etalontermomeetriga
A vedeliktermostaadis C.

Võrdlusmeetodi korral valitakse tavaliselt mõõtepunktid ühtlaselt üle kalibreeritava termomeetri mõõtepiirkonna. Kalibreerimise tulemusi väljendatakse termomeetri lugemit korrigeeriva valemiga [1, lk 166]

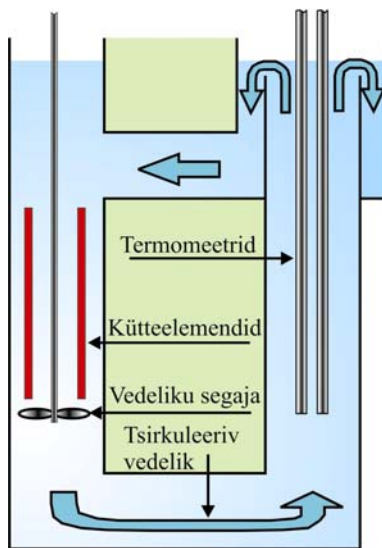
$$\Delta t = A + B \times \text{lugem} + C \times \text{lugem}^2 + D \times \text{lugem}^3 \quad (2.4.1)$$

ja ühe määramatusega kogu termomeetri mõõtepiirkonna jaoks.

Konstandid A ja B valemis 2.4.1 väljendavad termomeetri lineaarseid hälbeid ning konstandid C ja D mittelineaarseid hälbeid; Δt on termomeetri lugemi parand. Konstandid valemis (2.4.1) leitakse vähimruutude meetodil [1, lk 83].

Võrdlusseadmeid on erinevaid: vedeliktermostaadid, kuivkalibraatorid, vedelpulbri vannid (pulbri näiv voolavus saavutatakse siis, kui alt sisse juhitud õhu kiirus läbi pulbri tasakaalustab pulbriosakastele mõjuva raskusjõu). Vedeliktermostaadis kasutatavad vedelikud on kallid, sellepärast peab vedeliku hulk olema võimalikult väike, kuid samas piisava soojusmahtuvusega. Kõrgematel temperatuuridel kasutatavate vedelike viskoossus sõltub temperatuurist, vedeliku segamismehhanism peab sellega arvestama, et tekitada võrdlemiseks vajalik ühtlane temperatuur.

ASi Metrosert temperatuurilaboris on võrdlusseadmetena kasutusel kaks vedeliktermostaati: Hart Scientific 7012 ja Isotech 915. Isotech 915 seadme iseärasuseks on paralleelsete torude süsteem (joonis 2.4.2). Sellises süsteemis toimub vedeliku soojendamine ja segamine ühes ja termomeetrite võrdlemine teises torus. Niimoodi on tagatud võrdlemistorus piisavalt laminaarne voolamine ning vedeliku ühtlane temperatuur vahemikus 40 °C kuni 300 °C stabiilsusega kuni $\pm 0,0005$ °C.



Joonis 2.4.2. Paralleelitorude süsteem

Laboris võrdlusmeetodis kasutatavad etalontakistustermomeetrid on kalibreeritud vastavalt ITS-90 temperatuuriskaalale tunnustatud laborites väljaspool Eesti Vabariiki ning nende termomeetrite takistuste stabiilsust kontrollitakse kohapeal perioodiliselt kolmes VKP rakus.

3. KATSED JA TULEMUSED

3.1. Katsemeetodid

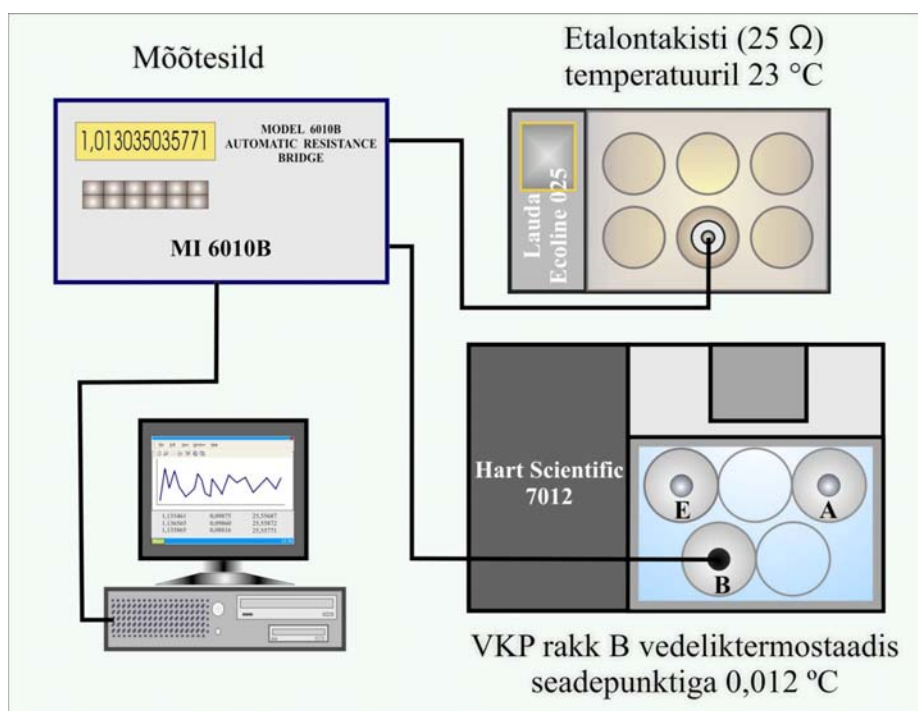
Mõõtmised sooritati ASi Metrosert temperatuurilaboris aastal 2003. Katsete põhieesmärgiks oli termomeetrite stabiilsuse ja stabiilsust mõjutavate tegurite väljaselgitamine VKP-s. Termomeetrite isesoojenemist ja hüdrostaatilist parandit (valem 3.2.1.1) mõõtmistulemuste juures ei arvestatud, sest nende puhul on tegu süstemaatiliste vigadega, mis stabiilsuse uurimise seisukohalt tähtsust ei oma.

VKP raku hoiukeskkonna tekitamiseks kasutati Hart Scientific 7012 vedeliktermostaati. Termostaadi vann täideti destilleeritud vee ja piirituse seguga vahekorras 6/1. Termostaadi seadepunktiks valiti esialgu 0,018 °C, kuid sellel temperatuuril ei olnud vee kolmikpunkti rakkude jäämantlite eluead mõõtmiste sooritamiseks piisava kestusega ning seadepunkti langetati 0,006 °C. Sellisel temperatuuril püsis VKP raku jäämantel heas seiskorras ligi kolm nädalat.

Enne jäämantli kasvatamist pesti VKP raku termomeetri kaev (joonis 4.2.1.2) piiritusega. Seejärel täideti kaev uuesti piiritusega nii, et külmutusvarda asetamisel kaevu jäi piirituse tase termomeetri kaevus 1 kuni 2 cm allapoole kolmikpunkti raku vee taset ning rakk asetati jahtuma vedeliktermostaati Hart Scientific 7012 seadepunktiga 0,012 °C. Jahutatud VKP rakule kasvatati jäämantel vedelas lämmastikus jahutatud messingvarda abil. Enne mõõtmist lasti jäämantlitel vähemalt ööpäev seista. Jäämantli lahtisulatamiseks asetati toatemperatuuriga messingvarras termomeetri kaevu.

Mõõtmistel kasutatud firma Tinsley 5685A 25 Ω etalontakisti on kalibreeritud temperatuuridel 20 °C ja 23 °C. 1999. ja 2003. aasta kalibreerimistulemuste võrdluse alusel selgub, et takistuse väärtuse muutus aasta kohta on $0,13 \times 10^{-6} \Omega$. Takistuse

triivist põhjustatud määramatuse komponent temperatuuri mõõtmistele on väiksem kui 0,01 mK aastas. Etalontakisti stabiilse töötemperatuuri tagamiseks kasutati Lauda Ecoline E200 õlivanni. Õlivanni temperatuurikontrolleri töö kontrollimiseks tehti



Joonis 3.1.1 Mõõtmiste põhimõtteskeem

pistelisi etalontakisti temperatuuri mõõtmisi ning ühtlasi selgitati välja õlivanni temperatuurigradiendid. Kuna laborist polnud võimalik seadmete tekitatud soojust vajalikul määral välja juhtida, valiti etalontakistite töötemperatuuriks 23 °C. Õlivanni temperatuuri stabiilsuseks saadi $\pm 0,02$ °C. Temperatuuri ebastabiilsusest tingitud määramatus temperatuurimõõtmistele on 0,01 mK.

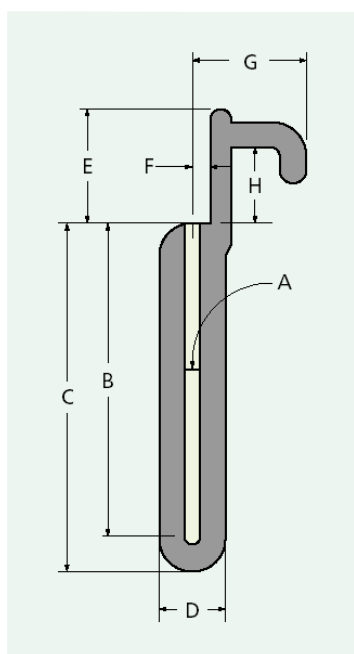
Mõõteseriad koosnevad 100 ja 150 mõõtmisest ning iga termomeetriga on mõõtmisi tehtud vähemalt kolmel erineval päeval kolm seeriat. Kõikide seeriade korral on mõõtesilla mõõtevoolu suuna muutmise periood 4 sekundit ning mõõtevool 1 mA. Mõõtmiste automatiseerimiseks, andmete kogumiseks ja takistussilla juhtimiseks on kasutatud mõõtesillaga IEEE-488 liidese abil ühendatud personaalarvutit (joonis 3.1.1).

3.2. Kasutatud aparatuur

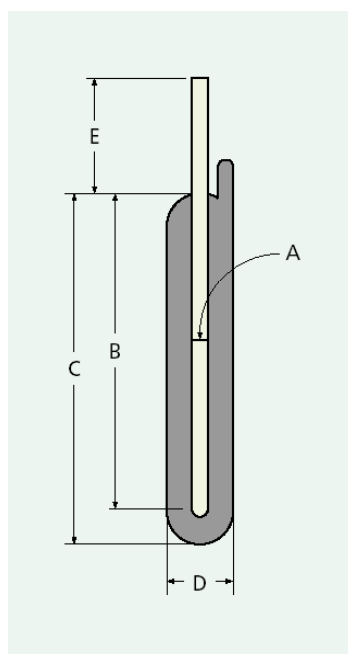
3.2.1. Vee kolmikpunkti rakk

Vee kolmikpunkt on kõige täpsemini realiseeritav ITS-90 temperatuuripunkt. Õigesti kasutades ja mõõtes võib vee kolmikpunkti temperatuuri määramatuseks saada $\pm 0,0001\text{ }^{\circ}\text{C}$. Vee kolmikpunkt on hea kontrollpunkt termomeetri seisukorra hindamisel. VKP lihtsaks realiseerimiseks on välja kujundatud spetsiaalsed mõõterakud.

VKP rakk peab sisaldama vett, veeauru ja jääd, kuid praktikas on vaja ka kuhugi asetada termomeeter nii, et temperatuur ümber termomeetri oleks põhjustatud vee kolmikpunkti füüsikaliste tingimuste poolt. VKP rakud on ligikaudu 35 cm pikkused ja 5 kuni 7 cm läbimõõduga hermeetiliselt suletud silindrilise kujuga klaasist või kvartsist anumad, milles koaksiaalselt asetseb termomeetri kaev (joonis 3.2.1.1 ja joonis 3.2.1.2).



Joonis 3.2.1.1. A- tüüpi vee kolmikpunkti rakk



Joonis 3.2.1.2. B- tüüpi vee kolmikpunkti rakk

Ehituse järgi saab VKP rakud jagada kahte gruppi:

- A) A- tüüpi raku kujundas Dr. H. F. Stimson NBS-ist (National Bureau of Standards U.S.A.). Klaastorust sang raku ülaosas on mõeldud raku tõstmiseks ning õhu sisalduse määramiseks rakus (joonis 3.2.1.1). Varem oli A asemel kasutusel tähis E.
- B) B- tüüpi rakk on kujundatud NRC (National Research Council) juures Kanadas. Termomeetri kaev ulatub umbes 100 mm rakust ülespoole (joonis 3.2.1.2), mille tõttu on võimalik rakk asetada sügavale hoiukeskkonda ja niimoodi elimineerida välise soojuste juurdepääs jäämantlile.

Vesi, mida vee kolmikpunkti rakkudes kasutatakse, peab olema kõrge puhtuse astmega ning isotoobilise koostise poolest ookeaniveega sarnanev [5, lk 240]. Suur isotoobiline koostise erinevus põhjustab vee kolmikpunkti temperatuurierinevust kuni 0,05 mK. Enamus rakust (umbes 90%) on täidetud veega, ülejäänud osa täidab veeaur.

Õhku rakus olla ei tohi. Õhu puudumist vee kolmikpunkti rakus on lihtne kontrollida A- tüüpi raku puhul. Kui rakk on toatemperatuuril, siis rakku ettevaatlikult tagurpidi keerates suureneb vee rõhk veeaurule ning sunnib seda kondenseeruma. Lõpuks sanga lõksu jäänud mull on peamiselt põhjustatud õhu sisaldusest rakus. Kui mulli läbimõõt pole suurem kui $0,3 \text{ cm}^3$, ei põhjusta see rakus suuremat temperatuuri alanemist kui $0,3 \text{ } \mu\text{K}$ [5, lk 240]. A- ja B- tüüpi vee kolmikpunkti rakkude õhu sisaldust saab lisaks kontrollida kuulmise abil. Kui rakku kallutades vesi raku ühest otsast teise liigub, kostub krõgisevat heli. Seda iseäralikku heli nimetatakse vee haamriks. Mida teravam heli, seda vähem on rakus õhku. Kuna $0 \text{ } ^\circ\text{C}$ lähedal on õhu lahustuvus vees suurem, siis võib ka külma raku vee haamer kõlada teravamalt kui toatemperatuuril oleva raku oma.

Jäämantli kasvatamiseks ümber termomeetri kaevu on mitmeid põhjuseid. Jäämantel ümber termomeetri kaevu aitab vähendada lisanditest tingitud mõju temperatuurile. Jääkristall tõrjub kasvamisest eemale vees lahustunud lisandeid ning selle tagajärjel on jää termomeetri kaevu lähedal ning veekiht, mis termomeetri kaevu ja jäämantli vahele tekitatakse, puhtam kui mujal vee kolmikpunkti rakus. Otstarbekas on kasvatada jäämantel $0 \text{ } ^\circ\text{C}$ lähedale jahutatud vee kolmikpunkti raku sisse termomeetri kaevu kaudu. Mantli kasvatamisel tuleb hoida rakku vertikaalselt ning hoolega

jälgida, et vee ja veeauru piirile ei tekiks termomeetri kaevu ja raku välisseina vahele jääd, mille kiire tekkimine võib põhjustada raku purunemise. Kolme faasisiirde tasakaalu võimalikult pikaks kestvuseks rakus peab jää täitma vähemalt 60% vee kolmikpunkti rakust.

Kohe peale jäämantli kasvatamist on realiseeritava vee kolmikpunkti määramatus umbes 1 mK. Suurema täpsuse saavutamiseks peab ootama, et kasvatamisel tekkinud pinged jäämantli sees kaoksid. Määramatuse 150 μ K jaoks tuleb oodata keskmiselt 24 tundi ning määramatuse 50 μ K kuni 100 μ K jaoks vähemalt 2 nädalat [5].

Enne mõõtmiste alustamist tuleb jäämantel termomeetri kaevu küljest lahti sulatada. Tavaliselt piisab selleks lihtsalt toasooja termomeetri või mõne muu varda asetamisest termomeetri kaevu. Jäämantlit loetakse vabanenuks, kui raku ettevaatlikul kallutamisel on näha jäämantli liikumist. Mõnede rakkude puhul on kindlaks tehtud [5, lk 242], et jäämantel, mis vabaneb termomeetri kaevust raku pööramisel ümber vertikaaltelje, põhjustab 20 μ K võrra madalamat temperatuuri võrreldes VKP raku temperatuuriga, milles jäämantel hakkab liikuma raku kallutamisel. Üleslükkejõu tõttu kipub jäämantel termomeetri kaevu põhja külge uuesti kinni jäätuma ning jäämantli liikuvust tuleb alati enne mõõtmiste alustamist kontrollida. Mõõtmiste käigus raku jäämantel sulab. Kui jää ei ümbritse enam kogu termomeetri kaevu, pole jäämantel mõõtmiste teostamiseks piisav.

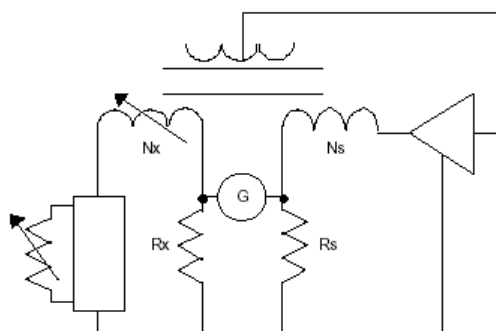
Vee enda raskusest tingitud rõhu tõttu on VKP raku vee piirist 1 meetri sügavusel VKP raku sees temperatuur 0,73 mK madalam [1, lk 108]. Vee kolmikpunkti rakus mõõdetud temperatuur avaldub sukeldamissügavuse funktsioonina:

$$T = 273,16 \text{ K} - h \times 0,73 \frac{\text{mK}}{\text{m}}, \quad (3.2.1.1)$$

kus h on termomeetri temperatuurisensori kaugus vee kolmikpunkti raku vee piirist. Väga suurt täpsust nõudvate mõõtmiste korral ei tohi unustada, et h sõltub jää ja vee mahulisest vahekorra vee kolmikpunkti rakus.

3.2.2. Mõõtesild

Plaatina takistustermomeetrite takistuste mõõtmiseks kasutatakse ASi Metrosert temperatuurilaboris MI (Measurements International) täielikult automatiseeritud ning DCC (Direct Current Comparator) põhimõttel baseeruvat mõõtesilda 6010B. Mõõtesilla mõõtevoolu suuna muutmise sageduse piisav seadeulatus võimaldab vähendada alalisvoolust ja termopingingest tekkivaid määramatusi mõõtetulemustes.



Joonis 3.2.2.1. Alalisvoolu mõõtesilla MI 6010B põhimõtteskeem.

Kaks võrdluse all olevat takistust R_x ja R_s saavad voolu erinevatest allikatest (joonis 3.2.2.1). Kui pinge langud mõlemal takistil on võrdsed ($U_x = U_s$), mõõdetakse voolude I_x ja I_s suhe. Takistuste ja voolude vaheline sõltuvus avaldub kujul:

$$I_s \times R_s = I_x \times R_x . \quad (3.2.2.1)$$

Takistuste suhte täpsemaks määramiseks kasutatakse voolu komparaatorit. Primaarmähise keerdude arvu N_x ja sekundaarmähise vooluringi toitevoolu I_s muudetakse seni, kuni pooli südamikus on magnetväli võrdne nulliga. Primaarahela toitevoolu muuta ei saa, sest vool I_x peab olema fikseeritud uuritava termomeetri tundlikkuse ja võimsuse nõutavale tasemele. Kui primaar- ja sekundaarmähise amperkeerdude arvud on võrdsed ja vastupidised, siis on pinge mõlemal takistusel sama ($U_x = U_s$).

Kahe voolu ja mähiste vahelised sõltuvused avalduvad siis kujul

$$I_s \times N_s = I_x \times N_x . \quad (3.2.2.2)$$

Arvestades valemeid 3.2.2.1 ja 3.2.2.2, saame takistuse R_x avaldada kujul

$$R_x = \frac{N_x}{N_s} \times R_s. \quad (3.2.2.3)$$

Valemist 3.2.2.3 avaldatav takistuste R_x ja R_s suhe ongi mõõtesilla poolt väljastatav mõõtmistulemus.

3.2.3. Termomeetrid

ASi Metrosert temperatuurilaboris on ITS-90 realiseerimiseks kasutusel üks kvartskestaga Isotech 670 ja kaks metallkestaga HART 5699 tüüpi 25 Ω plaatina takistustermomeetrit. Hart 5699 termomeetrite mõõtevahemik on $-189\text{ }^{\circ}\text{C}$ kuni $661\text{ }^{\circ}\text{C}$ ning Isotech termomeetri mõõtevahemik on $-200\text{ }^{\circ}\text{C}$ kuni $670\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Termomeetri ehitus ja kasutamine mõjutavad mõõtetulemust. Termomeeter ei näita täpselt mõõdetava objekti temperatuuri, sest termomeetri asetamine mõõdetavasse keskkonda rikub keskkonna termilise tasakaalu ning täielikku tasakaalu keskkonna ja termomeetri vahel ei pruugi tekkida. Tavaliselt ei ole võimalik viia termomeetrit täielikult mõõdetavasse keskkonda ning sell pärast toimub soojuse ülekanne mõõdetava objekti ja ümbritseva keskkonna vahel mööda termomeetri korpust ja juhtmeid. Ümbritseva keskkonna temperatuuri mõju vähendamisel mõõdetavale temperatuurile on oluliseks parameetrik termomeetri sukeldamissügavus. Nõudes, et termomeetri sukeldussügavusest põhjustatud määramatus VKP-s oleks toatemperatuuril väiksem kui $1 \times 10^{-5}\text{ }^{\circ}\text{C}$, peab termomeetri sukeldussügavus olema vähemalt 15 korda suurem termomeetri läbimõõdust [1, lk 137].

Asetades toasooja termomeetri VKP rakku, toimub termomeetri ja kolmikpunkti raku vahel soojusvahetus (termomeeter annab osa oma soojusest vee kolmikpunkti rakule, põhjustades jäämantli sulamist.) Korraliku jäämantli (vt 3.2.1) puhul VKP raku temperatuur selle tagajärjel ei muutu, sest saadud soojushulgast ei piisa jäämantli sulatamiseks sellisel määral, et VKP raku termomeetri kaev poleks enam kogu ulatuses jäämantliga ümbritsetud. Palju olulisemaks teguriks on selle juures soojusvahetuseks kulunud aeg. Soojusvahetuseks kuluva aja määrab ära termomeetri ajakonstant, mis on võrdne termomeetri soojusmahtuvuse ja soojusjuhtivuse suhtega.

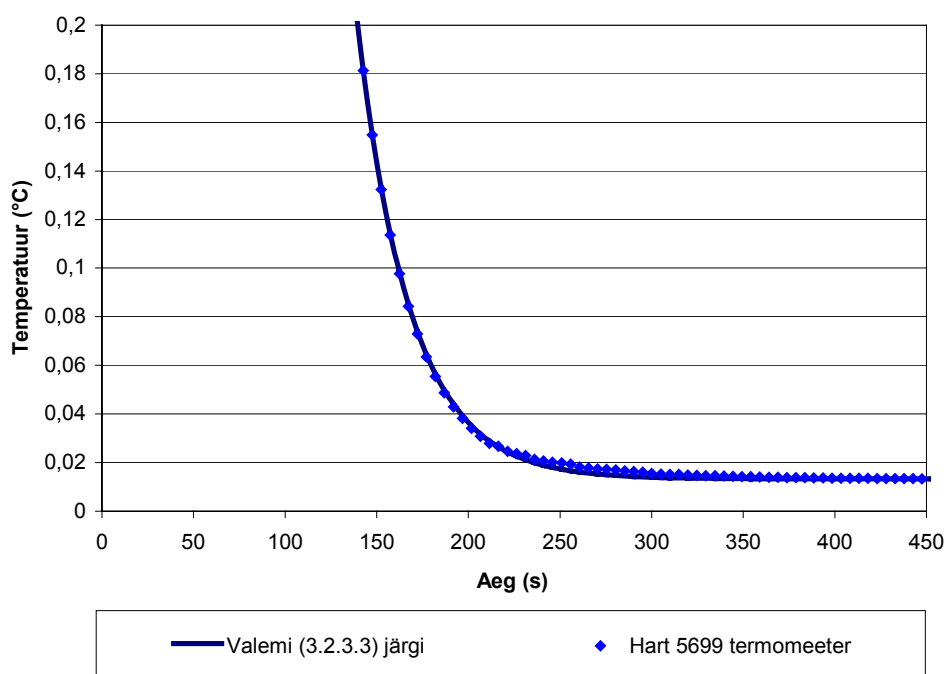
Varrasplatinatakestustermomeetrite ajategur on ligikaudu võrre termomeetri läbimõõdu ruuduga [1, lk 144].

Termomeetri ajakonstandist tulenev viga temperatuurimõõtmisel avaldub valemiga

$$\Delta T = (T_{alg} - T_{süs}) \times \exp\left(\frac{-\tau}{\tau_0}\right), \quad (3.2.3.3)$$

kus T_{alg} on termomeetri temperatuureenne mõõdetavasse süsteemi sisestamist, $T_{süs}$ on mõõdetava süsteemi temperatuur, τ on aeg termomeetri süsteemi sisestamise ja mõõtmistulemuse võtmise vahel ning τ_0 on termomeetri ajategur [1, lk 141].

ASi Metrosert temperatuurilaboris kasutusel olevate metallkestaga etalon plaatina takistustermomeetrite τ_0 on 29 sekundit ning kvartskestaga termomeetritel 20 sekundit (katseliselt määratud). Nõudes, et 29-sekundilise ajakonstandiga termomeetri ajakonstandist tulenev määramatus oleks väiksem kui $1 \times 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}$, peab vastavalt valemile 3.2.3.3 23-kraadise temperatuuride vahe korral ootama vähemalt 420 sekundit (7 minutit) (joonis 3.2.3.1).



Joonis 3.2.3.1. Termomeetri ajakonstandi määramine mõõtmistulemuste põhjal

3.3 Katsete tulemused

3.3.1 Stabiliseerumisaeg

Stabiilsuse saavutamiseks kuluva aja väljaselgitamine on vajalik mõõteprotsessile kulutatava aja optimeerimiseks. Plaatina takistustermomeetrite stabiliseerumise saab jagada kaheks komponendiks:

1. Termomeetri ja vee kolmikpunkti raku temperatuurierinevusest tingitud stabiliseerumine.
2. Takistustermomeetri isesoojenemisest põhjustatud stabiliseerumine.

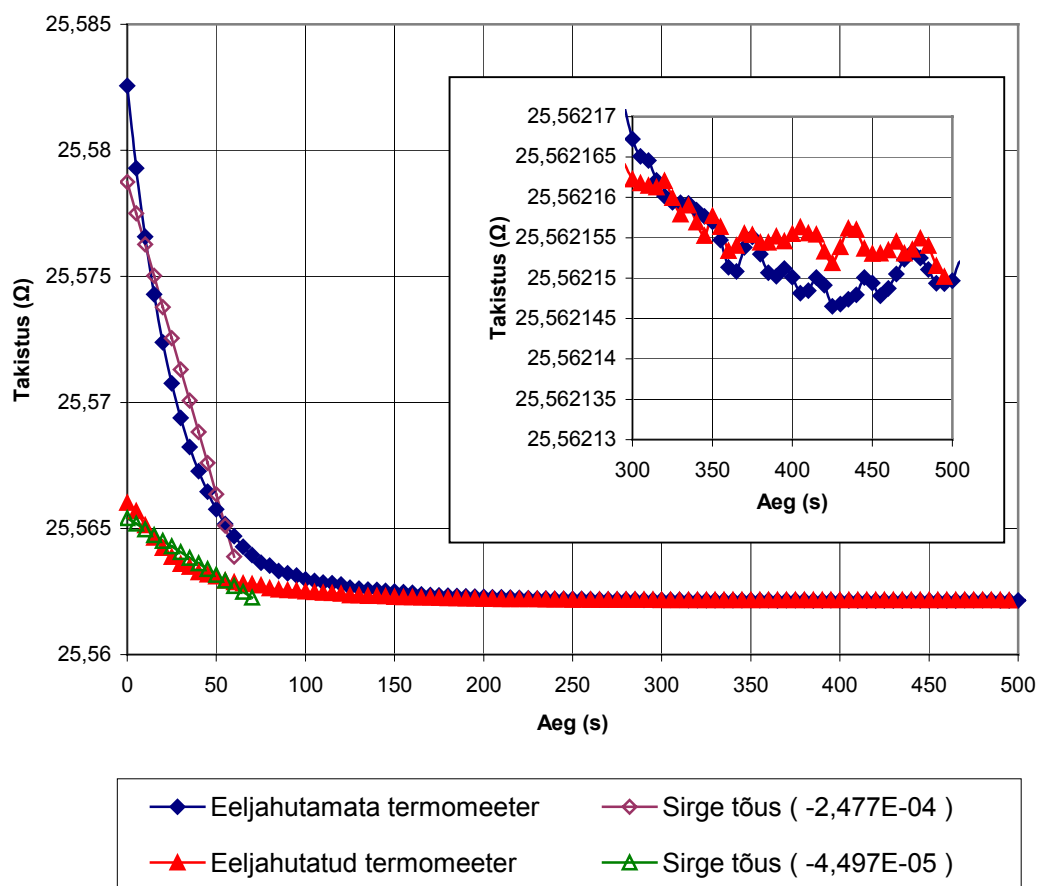
Esimene juht on kirjeldatav valemiga 3.2.3.3 ning ideaaljuhul kui termomeeter on enne mõõtmiste alustamist rakus stabiliseerinud, on esimese komponendi panus stabiliseerumisele minimaalne (joonis 3.3.1.2). Kuna VKP raku jäämantli pikema eluea huvides ei ole otstarbekas mõõtmisi teostada eeljahutamata termomeetriga, on lisaks ülal mainitud kahele stabiliseerumist mõjutavale tegurile uuritud stabiliseerumisaja sõltuvust termomeetri algsest temperatuurist, tuues sisse eeljahutatud termomeetri mõiste.

Eeljahutamata termomeetri korral on termomeetri temperatuur enne vee kolmikpunkti rakku sisestamist oluliselt erinev vee kolmikpunkti temperatuurist. Selline olukord tekib näiteks laboris, (kus temperatuur on keskmiselt 21 °C) kui termomeeter võtta karbist ja asetada vee kolmikpunkti rakku.

Termomeetrit nimetame tinglikult eeljahutatuks, kui termomeetri temperatuur ei erine oluliselt (vähem kui 10 °C) vee kolmikpunkti temperatuurist. Selline olukord tekib siis, kui termomeeter on vahetult enne rakku sisestamist võetud teisest vee kolmikpunkti rakust või keskkonnast, milles vee kolmikpunkti rakud paiknevad ning olles eelnevalt eelmises keskkonnas stabiliseerunud. Seega tegemist on reaalse laboris ette tuleva situatsiooniga. Eeldades, et termomeetri ühest vee kolmikpunkti rakust teise tõstmiseks kulub aega 30 kuni 45 sekundit, saame eeljahutatud termomeetri temperatuuriks vastavalt valemile 3.2.3.3 ligikaudu 10 °C.

Eeljahutamata termomeetri takistus langeb esimese minuti jooksul ligikaudu 1,24 mΩ mõõtmise kohta ning eeljahutatud termomeetri takistus 0,23 mΩ mõõtmise kohta –

rohkem kui 5 korda aeglasemalt võrreldes eeljahutamata termomeetriga. Edasine stabiliseerumine on juba märgatavalt rahulikum ning suurt erinevust eeljahutatud ja eeljahutamata termomeetri stabiliseerumise vahel ei ole, seda võib eeldada ka



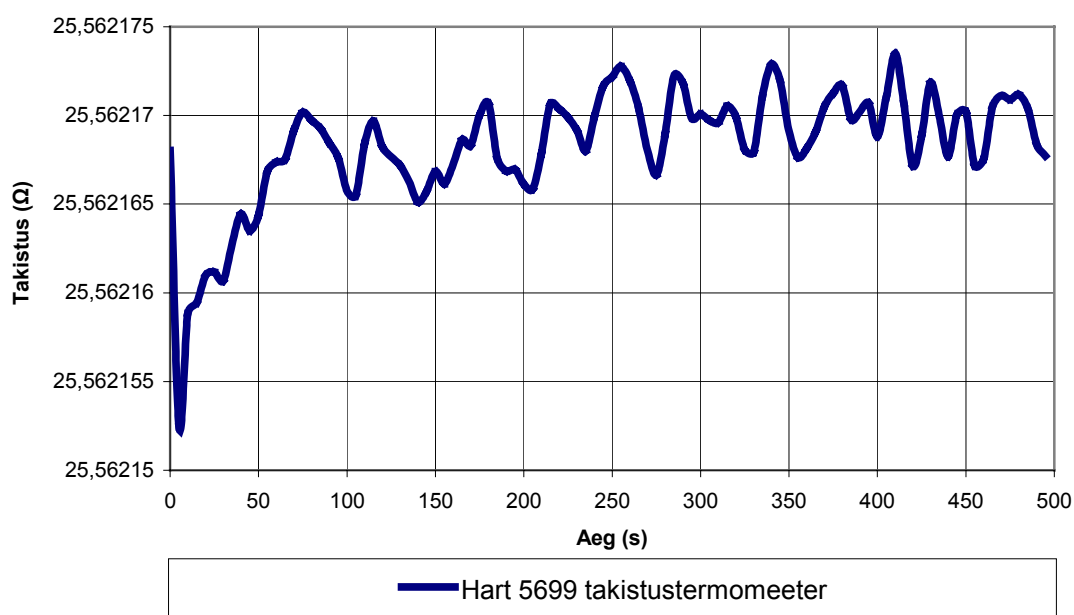
Joonis 3.3.1.1. Eeljahutatud ja eeljahutamata Hart 5699 takistustermomeetri stabiliseerumine vee kolmikpunkti rakus

valemist 3.2.3.3. Stabiliseerumisgraafikutelt (joonis 3.3.1.1) ja jooniselt 3.2.3.1 võib järeldada, et kõige aktiivsem stabiliseerumine jääb graafikutelt hoopiski välja, sest mõõtesilla mõõteprotsessist tulenevalt saab esimese termomeetri lugemi ligikaudu 1 minut peale mõõtmiste alustamist. Lisaks kulub eeljahutamata termomeetri mõõtesillaga ühendamiseks veel kuni paar lisaminutit. Kokku on eeljahutamata termomeetri stabiliseerumine antud joonisel 3.3.1.1 eeljahutatud termomeetri stabiliseerumisest ajaliselt maas 55 sekundit.

Stabiliseerumisi lähemalt uurides selgub, et reaalne stabiliseerumine ei lange päris täpselt kokku teoreetilise valemiga (3.2.3.3). Eeljahutatud Hart 5699 termomeetrite

puhul tekib erinevus siis, kui stabiliseerida on jäänud veel 0,015 °C - stabiliseerumine muutub märgatavalt aeglasemaks. Selle põhjuseks on termomeetri isesoojenemise efekt. Plaatina takistustermomeetri mõõttelemendi takistuse mõõtmiseks kasutatakse voolu. Mõõtevool põhjustab takistustermomeetri mõõttelemendi soojenemise, mis omakorda põhjustab selle takistuse ja registreeritava temperatuuri muutuse [6]. Nõudes, et isesoojenemisest tingitud stabiliseerumise panus mõõtetulemuse määramatusesse oleks väiksem kui 0,1 mK, peab takistus stabiliseeruma vahemikus $\pm 10 \mu\Omega$.

Takistustermomeetri isesoojenemisest põhjustatud stabiliseerumise näitlikustamiseks on toodud joonis 3.3.1.2. Enne mõõtmiste alustamist oli Hart 5699 tüüpi takistustermomeeter VKP rakus seisnud 30 minutit. Suurema stabiilsuse kui $\pm 10 \mu\Omega$ saavutamiseks kulub vähemalt 3 minutit. Seda stabiliseerumist tuleb kindlasti silmas pidada mõõteseeria pikkuse valikul.



Joonis 3.3.1.2. Takistustermomeetri isesoojenemisest tingitud stabiliseerumine VKP rakus

Nõudes kogu stabiliseerumise protsessi tulemuseks täpsust $\pm 10 \mu\Omega$, kulub eeljahutatud Hart 5699 takistustermomeetri puhul nõutud stabiilsuse saavutamiseks aega 20 minutit (joonis 3.3.1.3) ning Isotech 670 korral 15 minutit.

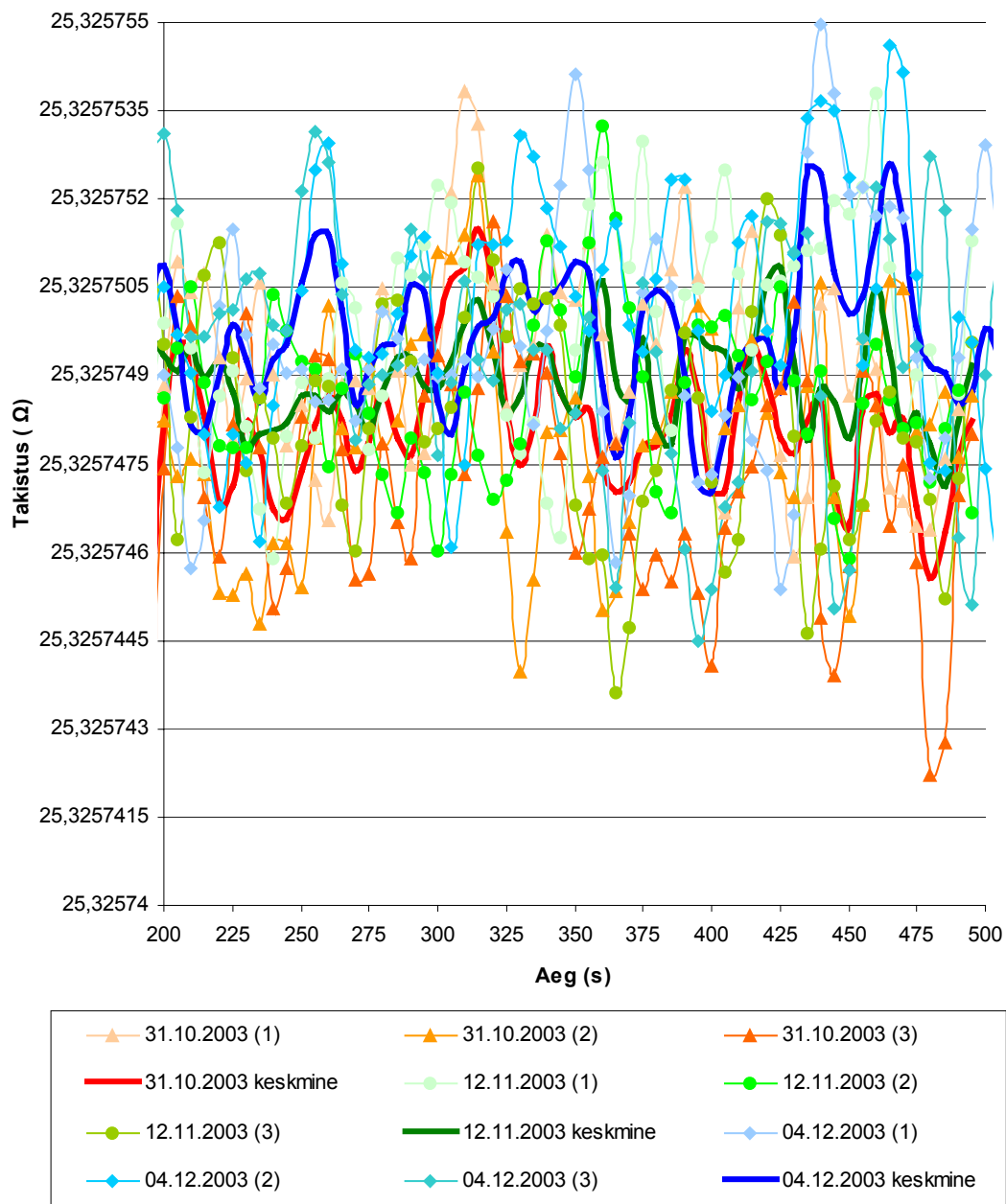
3.3.2. Termomeetrite mõõtmistulemused

Mõõtmised on teostatud erinevatel mõõtepäevadel 100 ja 150 mõõtmiseliste seeriade kaupa. Lühikesed seeriad said valitud seetõttu, et siis on termomeetrite stabiliseerumise osakaal mõõtmistulemustesse suurem. Eeljahutatud termomeetrite stabiliseerumisest selgus, et kui termomeeter on piisavalt stabiilne ($\pm 10 \mu\Omega$) lühikeste mõõteseeriade (ajaline kestvus kuni 10 minutit) korral, on ta seda ka pikema mõõteseeria korral. Mõõtmiste tegemisel on kasutatud seadepunktiga $0,012^\circ\text{C}$ vedeliktermostaadis eeljahutatud takistustermomeetreid. Kokku on iga termomeetriga tehtud VKP B- tüüpi rakus kolm mõõteseeriat kolmel erineval päeval. Joonisel 3.3.2.1 on näha termomeetri Isotech 607 kõigi kolme mõõtepäeva kõik mõõteseeriad. Mõõteseeriad on grupeeritud värvi ja markeri järgi ning iga mõõtepäeva mõõteseeriast on arvutatud keskmine. Joonise y-teljel on takistuste vahemik $15 \mu\Omega$ ning x-teljel on aeg. Arvestades termomeetri isesoojenemisest tingitud stabiliseerumist (joonis 3.3.1.2) ning mõõteseeriade pikkust, on joonisel valitud x-telje väärtuste vahemikuks 200 kuni 500 sekundit.

Etalon plaatina takistustermomeetrite stabiilsust on hinnatud mõõtmistulemuste korduvuse ja korratavuse abil.

Mõõtmistulemuste korduvus on sama mõõdetava suuruse üksteisele järgnenud mõõtmise tulemuste lähedusaste, kui mõõtmised on sooritatud samadel tingimustel (sama mõõteprotseduur, mõõtja, mõõtevahendid ja koht ning mõõtmiste kordamine lühikese ajavahemiku jooksul) [7, lk 52].

Mõõtmistulemuse korratavus on sama mõõdetava suuruse erinevatel mõõtmistel saadud tulemuste lähedusaste, kui mõõtmised on sooritatud muudetud/muutunud tingimustel (muutunud on kas mõõteprintsip, mõõtemetod, mõõtja, mõni mõõtevahenditest, tugietalon, asukoht, kasutamistingimused või aeg).



Joonis 3.3.2.1. Plaatina takistustermomeetri Isotech 607 mõõtmistulemused VKP B- tüüpi rakus

Mõõtepäeva mõõteseeriade korduvuse hindamiseks leiame iga mõõteseeria aritmeetilise keskmise standardhälbe:

$$s_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}}, \quad (3.3.2.1)$$

kus n on mõõtmiste arv mõõteseerias. Samal päeval tehtud kõikide mõõteseeriade standardhälvete abil leiame mõõteseeriade korduvust iseloomustava määramatuse valemi 3.3.2.2 abil, kus m on päevas sooritatud mõõteseeriade arv.

$$u_{seeria} = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^m s_{\bar{x}_k}^2}{m}} \quad (3.3.2.2)$$

Mõõteseeriade korratavuse hindamiseks arvutame mõõteseeriade aritmeetilise keskmise standardhälbe:

$$s_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^m (\bar{x}_j - \bar{x})^2}{m(m-1)}}, \quad (3.3.2.3)$$

kus m on mõõteseeriade arv ning \bar{x} on m mõõteseeria aritmeetiline keskmine.

Etalon plaatina takistustermomeetrite mõõteseeriade, mõõtepäevade ja kogu mõõteperioodi takistuste aritmeetilised keskmised ning valemite 3.3.2.1- 3.3.2.3 abil leitud korduvuse ja korratavuse väärtused on toodud tabelites 3.3.2.1- 3.3.2.3. Numbrid tabelite esimeses veerus on mõõteseeria järjekorranumbrid.

Tabel 3.3.2.1. Plaatina takistustermomeeter HART 5699 nr 0091 mõõtmistulemused.

	08.11.2003		29.11.2003		07.12.2003	
Nr	Mõõteseeria keskmine (Ω)	Standard-hälve (Ω)	Mõõteseeria keskmine (Ω)	Standard-hälve (Ω)	Mõõteseeria keskmine (Ω)	Standard-hälve (Ω)
1	25,56217301	$2,6 \times 10^{-7}$	25,56216925	$3,3 \times 10^{-7}$	25,56216507	$2,5 \times 10^{-7}$
2	25,56217229	$2,7 \times 10^{-7}$	25,5621701	$2,5 \times 10^{-7}$	25,56216388	$2,5 \times 10^{-7}$
3	25,56217237	$2,8 \times 10^{-7}$	25,56216996	$2,2 \times 10^{-7}$	25,56216461	$2,5 \times 10^{-7}$
4	25,56217244	$2,9 \times 10^{-7}$	25,56217124	$3,2 \times 10^{-7}$		
5	25,56217259	$2,6 \times 10^{-7}$				
Mõõtepäeva keskmine						
	25,56217254		25,56217014		25,56216452	
Mõõtmistulemuse korduvus						
		$2,7 \times 10^{-7}$		$2,9 \times 10^{-7}$		$2,5 \times 10^{-7}$
Mõõtmistulemuse korratavus mõõtepäeva jooksul						
		$1,3 \times 10^{-7}$		$4,1 \times 10^{-7}$		$3,5 \times 10^{-7}$
Mõõtmistulemuse korratavus kogu mõõteperioodi jooksul						
	Kogu mõõteperioodi keskmine (Ω)			Kogu mõõteperioodi korratavus (Ω)		
	25,56216907			$9,9 \times 10^{-7}$		

Tabel 3.3.2.2. Plaatina takistustermomeeter HART 5699 nr 0088 mõõtmistulemused

	08.11.2003		29.11.2003		07.12.2003	
Nr	Mõõteseeria keskmine (Ω)	Standard-hälve (Ω)	Mõõteseeria keskmine (Ω)	Standard-hälve (Ω)	Mõõteseeria keskmine (Ω)	Standard-hälve (Ω)
1	25,45324027	$2,7 \times 10^{-7}$	25,45323899	$1,9 \times 10^{-7}$	25,45323436	$3,3 \times 10^{-7}$
2	25,45324043	$2,8 \times 10^{-7}$	25,45323852	$2,4 \times 10^{-7}$	25,45323412	$2,3 \times 10^{-7}$
3	25,45324144	$2,7 \times 10^{-7}$	25,45323701	$2,5 \times 10^{-7}$	25,45323408	$3,1 \times 10^{-7}$
4	25,4532413	$3,2 \times 10^{-7}$				
5	25,45324026	$3,1 \times 10^{-7}$				
Mõõtepäeva keskmine						
	25,45324074		25,45323817		25,45323419	
Mõõtmistulemuse korduvus						
		$2,9 \times 10^{-7}$		$2,3 \times 10^{-7}$		$3,0 \times 10^{-7}$
Mõõtmistulemuse korratavus mõõtepäeva jooksul						
		$2,6 \times 10^{-7}$		$6,0 \times 10^{-7}$		$8,9 \times 10^{-8}$
Mõõtmistulemuse korratavus kogu mõõteperioodi jooksul						
	Kogu mõõteperioodi keskmine (Ω)			Kogu mõõteperioodi korratavus (Ω)		
	25,45323770			$8,9 \times 10^{-7}$		

Tabel 3.3.2.3. Plaatina takistustermomeetri Isotech 607 mõõtmistulemused

	31.10.2003		12.11.2003		04.12.2003	
Nr	Mõõteseeria keskmine (Ω)	Standard-hälve (Ω)	Mõõteseeria keskmine (Ω)	Standard-hälve (Ω)	Mõõteseeria keskmine (Ω)	Standard-hälve (Ω)
1	25,32574912	$2,4 \times 10^{-7}$	25,32574998	$2,5 \times 10^{-7}$	25,32574981	$1,4 \times 10^{-7}$
2	25,32574807	$2,6 \times 10^{-7}$	25,32574864	$2,0 \times 10^{-7}$	25,3257498	$1,5 \times 10^{-7}$
3	25,32574726	$2,6 \times 10^{-7}$	25,32574811	$2,6 \times 10^{-7}$	25,32574999	$1,6 \times 10^{-7}$
Mõõtepäeva keskmine						
	25,32574815		25,32574891		25,32574987	
Mõõtmistulemuse korduvus						
		$2,5 \times 10^{-7}$		$2,4 \times 10^{-7}$		$1,5 \times 10^{-7}$
Mõõtmistulemuse korratavus mõõtepäeva jooksul						
		$5,4 \times 10^{-7}$		$5,6 \times 10^{-7}$		$6,3 \times 10^{-8}$
Mõõtmistulemuse korratavus kogu mõõteperioodi jooksul						
	Kogu mõõteperioodi keskmine (Ω)			Kogu mõõteperioodi korratavus (Ω)		
	25,32574898			$3,3 \times 10^{-7}$		

3.3.3. Termomeetrite pikaajaline stabiilsus

ASi Metrosert temperatuurilabori eesmärgiks on kindlustada temperatuurimõõtmised temperatuuripiirkonnas $(-40...+400)^\circ\text{C}$ määramatusega alla 30 mK - ehk siis takistuseks teisendatuna määramatusega alla 3 m Ω . Mõõtmises kasutatakse mitut seadet ja iga seade ning selle kasutamine lisab oma panuse mõõtemääramatusesse. Lisaks tuleb arvestada mõõtevahendi omaduste säilumist ajas ehk stabiilsust.

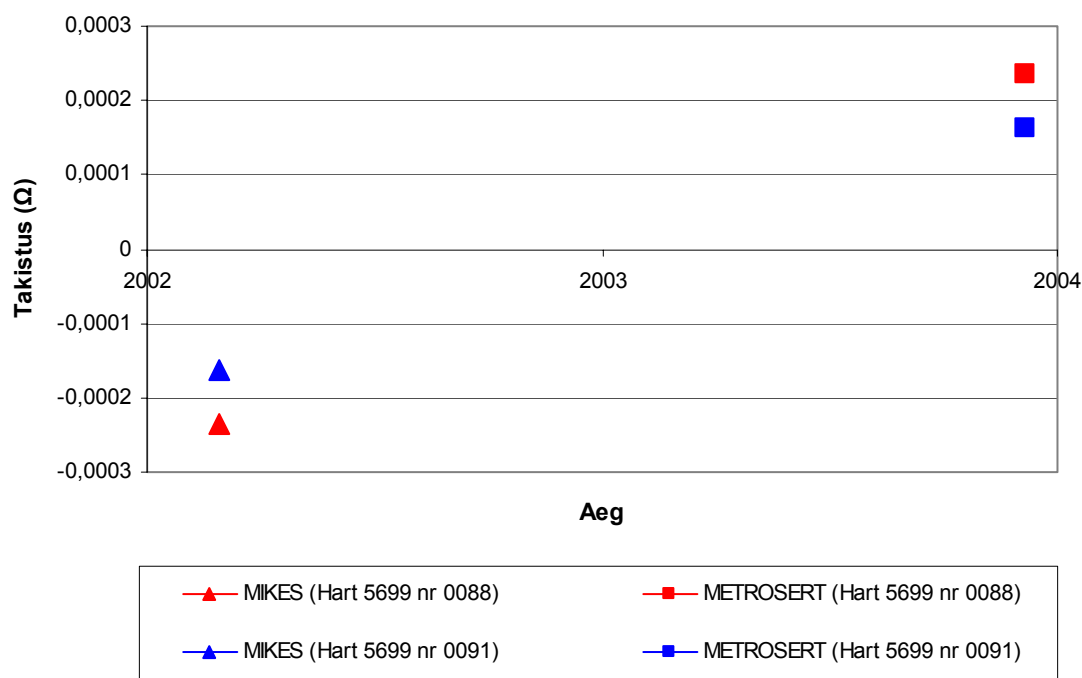
Plaatina takistustermomeetrite takistus suureneb aja jooksul ning sellega kaasneb temperatuurimõõtmise määramatuse kasv. Suurenemine on peamiselt põhjustatud mehhaanilistest mõjutustest (vibratsioon, põrutused) termomeetri mõõteelemendile. Kui termomeetri kesta sisse on sattunud niiskust, võib termomeetri takistus hoopis väheneda [8]. Tootja andmetel ei ole Hart 5699 tüüpi termomeetri takistuse suurenemisest tingitud triiv aastas suurem kui 10 mK. Arvestades, et Hart 5699 tüüpi termomeetri tundlikkus on 0,1 $\Omega/^\circ\text{C}$, siis ei tohiks takistuse triiv aastas olla suurem kui 1 m Ω . Käesoleva töö käigus hinnati takistustermomeetrite stabiilsust kasutamisaja jooksul.

Uuritud etalon plaatina takistustermomeetrite omaduste pikemaajalised muutused on esitatud joonistel 3.3.3.1 ja 3.3.3.2. Mõlema joonise y-teljel on termomeetri takistuste erinevus erinevatel ajahetkedel VKP-s tehtud termomeetri kalibreerimistulemuste ning tabelites 3.3.2.1 - 3.3.2.3 toodud kogu mõõteperioodi keskmise aritmeetilisest keskmisest. Olulisemad mõõteperioodi korratavust (vt tabelid 3.3.2.1-3.3.2.3) mõjutavad määramatuse komponendid ning laiendmääramatus usaldatavuse nivool 95% on toodud tabelis 3.3.3.1. Samas tabelis on toodud ka termomeetrite erinevatel kalibreerimistel saadud laiendmääramatused usaldatavuse nivool 95% ($k=2$) [7]. Hart 5699 tüüpi termomeetrid on kalibreeritud Soomes MIKES-es (Mittatekniikan Keskus) ning Isotech 607 tüüpi termomeeter PTB-s (Physikalisch-Technische Bundesanstalt) ja NTPL-s (Northern Temperature Primary Laboratory) rohkem kui ühes (6) kinnispunktis. Antud töös olid termomeetrid kalibreeritud tööks ainult VKPs, mispärast koostatud määramatuse hinnang pole võrreldav teiste laborite hinnangutega.

Võrreldes 2003.a. lõpul saadud tulemusi eelnevatega [MIKES], saab hinnata, et termomeetri 0091 triiv 2 aasta jooksul on $3,25 \times 10^{-4} \Omega$ (aastane triiv seega

$1,62 \times 10^{-4} \Omega$). Termomeetri 0088 triivi 2 aasta jooksul on $4,70 \times 10^{-4} \Omega$ (aastane triiv seega $2,35 \times 10^{-4} \Omega$). Mõlema termomeetri triivid jäävad tootja poolt lubatud piiridesse (joonis 3.3.3.1). Lisades määramatuse koondtabelisse (tabel 3.3.3.1) termomeetrite takistuste triivid kui B- tüüpi määramatused [7], saame termomeetri nr 0091 laiendmääramatuseks 3,8 mK ning termomeetri nr 0088 laiendmääramatuseks 5,4 mK (tabel 3.3.3.1).

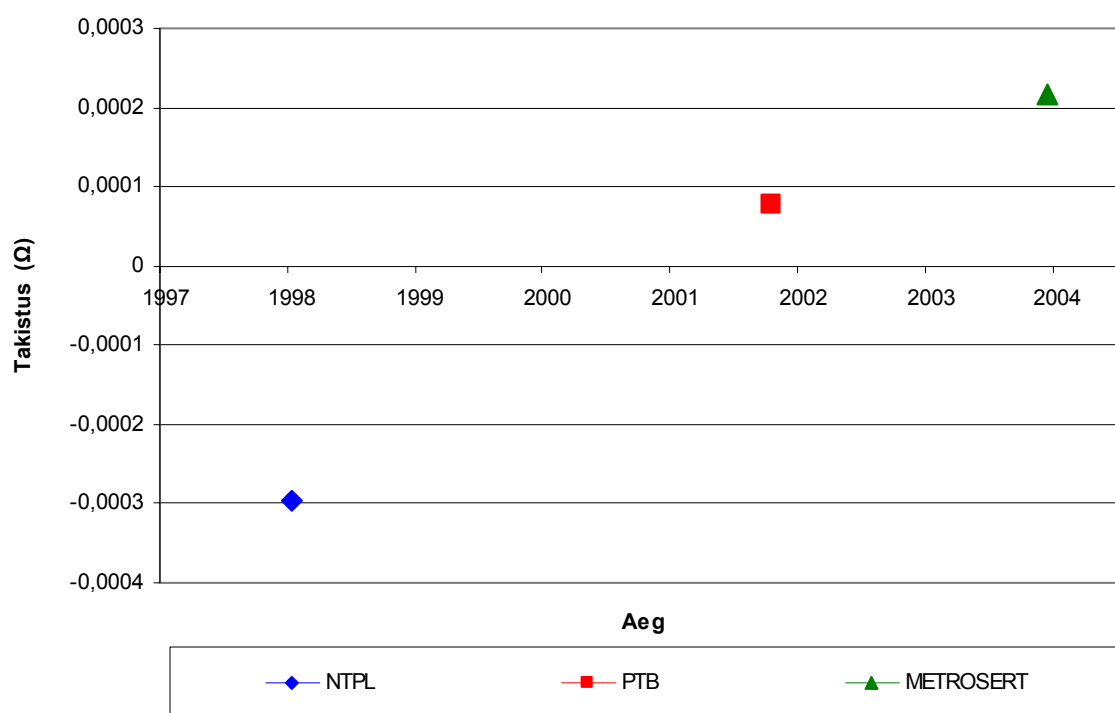
Tingimuse juures, et ASi Metrosert temperatuurilabori Hart 5699 tüüpi etalon plaatina takistustermomeetrite takistuste triividest põhjustatud mõõtmistulemuste määramatused oleks väiksemad kui 10 mK, tuleb takistustermomeetreid kalibreerida iga kahe aasta järel.



Joonis 3.3.3.1. Plaatina takistustermomeetrite Hart 5699 nr 0091 ja 0088 ajaline stabiilsus

Võrreldes 2003.a. lõpul saadud tulemusi eelnevatega (NTPL, PTB), saab hinnata, et termomeetri Isotech 607 takistustermomeetri triiv 2 aasta jooksul on $1,7 \times 10^{-4} \Omega$ (aastane triiv seega $8,5 \times 10^{-5} \Omega$) (joonis3.3.3.2) ning jääb tootja poolt lubatud piiridesse (1 mK aasta kohta). Lisades määramatuse koondtabelisse termomeetri takistuse triivi kui B-tüüpi määramatuse [7], saame termomeetri laiendmääramatuseks

2 mK (0,2 mΩ) (tabel 3.3.3.1). Selline triivi hinnang lubab termomeetri kalibreerimisintervalli pikendada kuni 5 aastani.



Joonis 3.3.3.2. Plaatina takistustermomeetri Isotech 607 ajaline stabiilsus

Tabel 3.3.3.1. Määramatuse koondtabel. Plaatina takistustermomeetrite kalibreerimine vee kolmikpunktis

Termomeeter	Hart 5699 nr 0091	Hart 5699 nr 0088	Isotech 607
A-tüüpi määramatus	$10,3 \times 10^{-7} \Omega$	$9,3 \times 10^{-7} \Omega$	$4,1 \times 10^{-7} \Omega$
B-tüüpi määramatus			
Mõõtesillast põhjustatud Määramatus [9]	$3 \times 10^{-6} \Omega$	$3 \times 10^{-6} \Omega$	$3 \times 10^{-6} \Omega$
VKP rakust põhjustatud määramatus	$1 \times 10^{-5} \Omega$	$1 \times 10^{-5} \Omega$	$1 \times 10^{-5} \Omega$
Etalontakistist põhjustatud Määramatus [9]	$1 \times 10^{-6} \Omega$	$1 \times 10^{-6} \Omega$	$1 \times 10^{-6} \Omega$
Termomeetri triivist põhjustatud määramatus	$1,9 \times 10^{-4} \Omega$	$2,7 \times 10^{-4} \Omega$	$9,8 \times 10^{-5} \Omega$
Liitmääramatus	$19,1 \times 10^{-5} \Omega$	$27,2 \times 10^{-5} \Omega$	$9,9 \times 10^{-6} \Omega$
Laiendmääramatus ($k=2$)	$3,8 \times 10^{-4} \Omega$	$5,4 \times 10^{-4} \Omega$	$2 \times 10^{-4} \Omega$

4. KOKKUVÕTE JA JÄRELDUSED

Käesolevas töös on uuritud etalonidena kasutatavate plaatinatakistustermomeetrite füüsikalisi omadusi ning hinnatud nende panust mõõtmistulemuste määramatusesse. Takistustermomeetreid kasutatakse ASi Metrosert hallatavas etalonilaboris temperatuurivahemikus $(-40...+400) ^\circ\text{C}$ riigietaloni arendamisel mõõtemääramatusega alla 30 mK. Mõõdetud on kolme termomeetri takistust vee kolmikpunktis, mis paigutati stabiilset temperatuuri hoidvasse termostaati, kasutades täppismõõtesilda ning võrdlusetalonina täppistakistit. Läbi viidud katsete tulemuste põhjal hinnati isesoojenemise efekti mõju, mõõtmistulemuste korduvust ja korratavust ning plaatinatermomeetrite stabiilsust.

Isesoojenemise efekt ei oma märgatavat mõju termomeetri pikaajalisele stabiilsusele, kuid annab olulise panuse mõõtetulemuste korduvusele ja korratavusele. Ajategurist sõltuvalt kulub Hart 5699 termomeetritel nõutud stabiliseerumistingimuste ($\pm 10 \mu\Omega$) saavutamiseks keskmiselt 20 minutit ning Isotech 607 plaatina takistustermomeetril 15 minutit. Mõõtetulemuste määramatuse seisukohalt on oluline mõõteseria optimaalse ajalise kestuse valik. Sobiva mõõteseria pikkuse korral jääb mõõtmistulemuste korduvus mõõtepäeva jooksul Hart 5699 termomeetrite puhul vahemikku $\pm 0,3 \mu\Omega$ ja Isotech 607 termomeetri puhul piiridesse $\pm 0,2 \mu\Omega$.

Mõõtmistulemuste korratavus kuuajalise mõõtettsükli jooksul jääb HART 5699 termomeetrite korral vahemikku $\pm 0,9 \mu\Omega$ ning Isotech 607 termomeetril $\pm 0,3 \mu\Omega$, mis näitab, et mõõtmistel kasutatud võtted on omandatud ja kasutatud mõõteseadmete (vedeliktermostaadid, mõõtesild, etalontakisti) töökindlusest piisab ASi Metrosert temperatuurilabori poolt nõutava määramatuse ($3 \text{ m}\Omega$) tagamiseks VKP-s.

Olulisimaks komponendiks temperatuuri täppismõõtmistel on plaatinatermomeetrite takistuse väärtuse võimalik triiv. Käesoleva uurimuse käigus tehtud katsete tulemuste

analüüs näitab, et triivi mõju vähendamisel eesmärgiks seatud mõõtemääramatuse piirides püsimisel tuleb uuritud HART 5699 tüüpi takistustermomeetreid kalibreerida iga kahe aasta ja Isotech 607 tüüpi takistustermomeetreid kalibreerida iga viie aasta järel.

/Mehis Kuusik/

5. KASUTATUD KIRJANDUS

1. Nicholas, J.V., White, D.R. *Traceable Temperatures, 2nd ed.* John Wiley & Sons Ltd., 2001, 1-253.
2. Working Group 1. *Supplementary information for the international temperature scale of 1990.* Sèvres, BIPM, 1990, 29-35.
3. Preston–Thomas, H. The International Temperature Scale of 1990 (ITS-90). *Metrologia*, 1990, **27**, 3-10.
4. Ayres, D. Temperature, Scales and Isothermal Volumes: A Primer. *The International Journal of Metrology*, 2001, October November December, 27-32.
5. Bigge, W. R., Furukawa, G. T. Reproducibility of some triple point of water cells. *Temperature, Its Measurement and Control in Science and Industry*, **5**, New York, American Institute of Physics, 1982, 239-245.
6. Batagelj, V., Bojkovski, J., Drnovšek, J. Methods of reducing of the uncertainty of the self-heating correction of a standard platinum resistance thermometer in temperature measurements of the highest accuracy. *Measurement Science and Technology*, Institute of Physics Publishing, 2003, 2151-2158.
7. *Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, 1st ed.* Switzerland, International organization for Standardization, 1993, (Tõlge eesti keelde: *Mõõtemääramatuse väljendamise juhend*. Tartu, Riigi Metroloogiakeskus, 1996) 3-52.
8. Dematteis, R., Marcarino, P., Steur, P. P. M. Calibration of SPRTs in the sub-range between the triple point of Hg and the Melting point Of Ga. *Tempmeko 1999 proceedings*, deGroot, M. J., Dubbeldam, J. F., 1999;
9. Kuusik, M., Kübarsepp, T., Vendt, R. Basis for traceable temperature measurements in Estonia. *Tempmeko 2004 proceedings*, 2004.

6. SUMMARY

In high-accuracy temperature measurements the properties of standard platinum resistance thermometers have to be thoroughly studied. In the present study, the characteristics of the standard platinum resistance thermometers are investigated and their contribution to the measurement uncertainty is evaluated. In the temperature laboratory of AS Metrosert two types of thermometers are used: an Isotech 670 thermometer and two Hart Scientific 5699 thermometers. These thermometers are used in the development of national temperature standard in the temperature range from $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $+400\text{ }^{\circ}\text{C}$ with target measurement uncertainty below 30 mK. The electrical resistance of the three thermometers has been measured in the triple point of water by the use of the precision resistance measurement bridge and standard resistors. Based on the measurement results the repeatability and reproducibility, as well as, the drift of the resistance of the thermometers are estimated. The reproducibility of the measurement results was found to be within $\pm 0,9\text{ }\mu\Omega$ for the HART 5699-type thermometer and within $\pm 0,3\text{ }\mu\Omega$ for the Isotech 607-type thermometer. These results indicate that the necessary skills have been obtained and the equipment used in measurements is stable enough to assure the required level of measurement uncertainty of 30 mK in development of national temperature standard.

LISAD

Lisa 1

ITS-90 konstandid [1, lk 117]

i	A_i	B_i	C_i	D_i
0	-2,135347	0,183324722	2,78157254	439,932854
1	3,1832472	0,240975303	1,64650916	472,41802
2	-1,801436	0,209108771	-0,1371439	37,684494
3	0,717272	0,190439972	-0,00649767	7,472018
4	0,5034403	0,142648498	-0,00234444	2,920828
5	-0,618994	0,077993465	0,00511868	0,005184
6	-0,053323	0,012475611	0,00187982	-0,963864
7	0,2802136	-0,03226713	-0,00204472	-0,188732
8	0,1071522	-0,07529152	-0,00046122	0,191203
9	-0,293029	-0,05647067	0,00045724	0,049025
10	0,0445987	0,076201285		
11	0,1186863	0,123893204		
12	-0,052481	-0,02920119		
13		-0,09117354		
14		0,001317696		
15		0,026025526		

Lisa 2

ITS 90 kinnispunktide takistuste suhted $W_r(T_{90})$ [1, lk 108]

Aine (Märkus 1, 2)	T_{90}/K	Temperatuur $t_{90}/^{\circ}C$	$W_r(T_{90})$
e-H ₂ (K)	13,8033	-259,3467	0,00119007
e-H ₂ (A) or 3He (G) või 4He(G)	≈ 17	$\approx -256,15$	
e-H ₂ (A) or 3He (G) või 4He(G)	$\approx 20,3$	$\approx -252,85$	
Ne (K)	24,5561	-248,5939	0,00844974
O ₂ (K)	54,3584	-218,7916	0,09171804
Ar (K)	83,8058	-189,3442	0,21585975
Hg (K)	234,3156	-38,8344	0,84414211
H ₂ O (K)	273,16	0,01	1,00000000
Ga (S)	302,9146	29,7646	1,11813889
In (T)	429,7485	156,5985	1,60980185
Sn (T)	505,078	231,928	1,89279768
Zn (T)	692,677	419,527	2,56891730
Al (T)	933,473	660,323	3,37600860
Ag (T)	1234,93	961,78	4,28642053

Märkused:

1. Kõik ained välja arvatud 3He, on loomulikus isotoobilises koosseisus: e-H₂ on vesinik orto- ja paramolekulaarkuju tasakaalulises kontsentratsioonis.
2. Sümbolitel on järgnevad tähendused: A- aururõhu punkt; K- kolmikpunkt; G- gaastermomeetri punkt; S, T- sulamispunkt, tahkumispunkt (temperatuur rõhul 101 325 Pa, mille juures tahke- ja vedelikfaas on tasakaalus).

Lisa 3

ITS-90 parandifunktsioonid [1, lk 118]

Temperatuuride vahemik	Parandifunktsioon	Kinnispunkt
13,8033 K kuni 0,01 °C	$a(W - 1) + b(W - 1)^2 + \sum_{i=1}^5 c_i [\ln(W)]^{2+i}$	e-H ₂ , Ne, O ₂ , Ar, Hg, Märkus (1)
24,5561 K kuni 0,01 °C	$a(W - 1) + b(W - 1)^2 + \sum_{i=1}^3 c_i [\ln(W)]^i$	e-H ₂ , Ne, O ₂ , Ar, Hg
54,3584 K kuni 0,01 °C	$a(W - 1) + b(W - 1)^2 + c[\ln(W)]^2$	O ₂ , Ar, Hg
83,8058 K kuni 0,01 °C	$a(W - 1) + b(W - 1) \ln(W)$	Ar, Hg
-38,8344 °C kuni 29,7646 °C	$a(W - 1) + b(W - 1)^2$	Hg, Ga
0,01 °C kuni 29,7646 °C	$a(W - 1)$	Ga
0,01 °C kuni 156,5985 °C	$a(W - 1)$	In
0,01 °C kuni 231,928 °C	$a(W - 1) + b(W - 1)^2$	In, Sn
0,01 °C kuni 419,527 °C	$a(W - 1) + b(W - 1)^2$	Sn, Zn
0,01 °C kuni 660,323 °C	$a(W - 1) + b(W - 1)^2 + c(W - 1)^3$	Sn, Zn, Al
0,01 °C kuni 961,78 °C	$a(W - 1) + b(W - 1)^2 + c(W - 1)^3 + d[W - W(660,323 \text{ °C})]^2$	Sn, Zn, Al, Ag, Märkus (2)

Märkused:

1. Alampiirkonna 13,8033 K kuni 0,01 °C jaoks on kalibreerimispunktidest kaks gaastermomeetri või aururõhu termomeetri punktid.
2. Alampiirkonna 0,01 °C kuni 961,78 °C jaoks on koefitsiendid a, b, c samad mis alampiirkonna 0,01 °C kuni 660,323 °C jaoks ning d määratakse hõbeda tahkumispunktis.